

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-009279

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

B01J 23/58
B01D 53/94
B01J 32/00
B01J 37/02
F01N 3/08
F01N 3/28

(21)Application number : 11-183155

(22)Date of filing : 29.06.1999

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

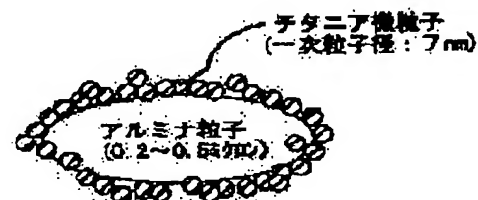
(72)Inventor : KIMURA MAREO
TAKAHASHI NAOKI
SUDA AKIHIKO
HASEGAWA YORIKO

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS, ITS PRODUCTION AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the sulfur poisoning of an NOx occlusion and reduction type catalyst for the purification of exhaust gas containing titania in the carrier and to further increase the NOx removal rate of the catalyst after long-term use at a high temperature.

SOLUTION: A catalyst supporting layer is composed of a powdery Al₂O₃-TiO₂ carrier obtained by coating the surfaces of alumina particles with independent fine titania particles having ≤ 10 nm particle diameter. Titania has a smaller number of base spots than alumina and is less liable to adsorb SOx. The contact of an NOx storage material with the alumina is suppressed and the interface between the titania and the NOx storage material increases. Since an easily decomposable multiple oxide precursor is formed, the desorption of adsorbed SOx is facilitated.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a NO_x occlusion reduction type catalyst for emission gas purification characterized by comprising the following, to this catalyst carrying layer. A catalyst for emission gas purification containing aluminum $_2\text{O}_3$ - TiO_2 carrier powder in which particle diameter covers the surface of an alumina particle with the titania particles of 10 nm or less which became independent, respectively.

A carrier substrate.

At least a kind of NO_x occlusion material chosen from a catalyst carrying layer who consists of a porosity oxide formed on this carrier substrate, the precious metals supported by this catalyst carrying layer, an alkaline metal supported by this catalyst carrying layer, alkaline-earth metals, and a rare earth element.

[Claim 2]an alumina particle and particle diameter -- a titania of 10 nm or less -- with the 1st process of making into less than five pH of a slurry which consists of sol. The 2nd process of obtaining aluminum $_2\text{O}_3$ - TiO_2 carrier powder by which the surface of this alumina particle was covered with setting to 5-8 pH of this slurry by which pH was made less than five, and particle diameter was covered by the titania particles of 10 nm or less which became independent, respectively, A manufacturing method of a catalyst for emission gas purification becoming the 3rd process of supporting a kind of NO_x occlusion material chosen as this aluminum $_2\text{O}_3$ - TiO_2 carrier powder from an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a rare earth element, and the precious metals, more.

[Claim 3]A manufacturing method of the catalyst for emission gas purification according to claim 2 performing said 1st process and said 2nd process agitating said slurry by supersonic vibration.

[Claim 4]Occlusion of the NO_x which contacts the catalyst for emission gas purification according to claim 1 to exhaust gas of hyperoxia atmosphere with which an air-fuel ratio

(A/F) burned or more by 18, and is contained in this exhaust gas is carried out to this NO_x occlusion material, An exhaust gas purifying method carrying out reduction purifying of the NO_x which fluctuated an air-fuel ratio to SUTOIKI - overfuel periodically, and was emitted from this NO_x occlusion material.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to NO_x occlusion reduction type the catalyst for emission gas purification with which the exhaust system of a car, etc. are equipped and which is used and a manufacturing method, and the exhaust gas purifying method using the catalyst for emission gas purification.

[0002]

[Description of the Prior Art]In the lean burn engine, it is made to burn by the fuel lean condition of hyperoxia, and the system which carries out reduction purifying of the NO_x by making exhaust gas into reducing atmosphere is always developed and put in practical use by considering it as fuel SUTOIKI - rich conditions intermittently. And the NO_x occlusion reduction type catalyst for emission gas purification using NO_x occlusion material which emits NO_x by which carried out occlusion of the NO_x by lean atmosphere, and occlusion was carried out by SUTOIKI - a rich atmosphere as the optimal catalyst for emission gas purification for this system is developed.

[0003]For example, the catalyst for emission gas purification which supported alkaline-earth metals and Pt(s), such as Ba, to porosity oxide support, such as alumina, is proposed by JP,5-317652,A. Publication number The catalyst for emission gas purification which supported an alkaline metal and Pt(s), such as K, to porosity oxide support, such as alumina, is proposed by the 6 No. -31139 gazette. Furthermore, the catalyst for emission gas purification which supported a rare earth element and Pt(s), such as La, to porosity oxide support, such as alumina, is proposed by JP,5-168860,A.

[0004]Since exhaust gas also becomes pulse form from lean atmosphere with SUTOIKI - a rich atmosphere by controlling an air-fuel ratio to become pulse form from the fuel Lean side fuel SUTOIKI - a rich side, If this NO_x occlusion reduction type catalyst is used, in the Lean side, occlusion of the NO_x will be carried out to NO_x occlusion material, and it is

emitted by SUTOIKI or a rich side, and it will react to reducible components, such as HC and CO, and will be purified. Therefore, even if it is exhaust gas from a lean burn engine, NO_x can be purified efficiently. Since HC and CO in exhaust gas are consumed by reduction of NO_x while they oxidize with the precious metals, HC and CO are also purified efficiently.

[0005]However, in exhaust gas, SO_2 which the sulfur (S) contained in fuel burned and generated is contained, and it oxidizes with the precious metals in the exhaust gas of lean atmosphere, and serves as SO_3 . And it became sulfuric acid easily with the steam too contained in exhaust gas, these reacted to NO_x occlusion material, sulfite salt and sulfate generated, and it became clear that NO_x occlusion material carries out poisoning degradation by this. Since porosity oxide support, such as alumina, has the character to be easy to adsorb SO_x , it has the problem that the above-mentioned sulfur poisoning is promoted.

[0006]And in this way, NO_x occlusion material became sulfite salt and sulfate, when poisoning degradation was carried out, it becomes impossible to already have carried out occlusion of the NO_x , and, as a result, there was fault that the purification performance of NO_x after a durability test (henceforth the durability back) fell, with the above-mentioned catalyst.

[0007]Using a titania carrier was recollected and the experiment was conducted. As a result, since only SO_2 through which a titania was not adsorbed but SO_x flowed downstream as it was and which carried out direct contact to the precious metals oxidized, the grade of sulfur poisoning became clear [few things]. However, in the titania carrier, it became clear [that there is also fault that initial activity is low and the purification performance of NO_x after durability is also still low].

[0008]Then, using for JP,8-099034,A the compound carrier which consists of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ is proposed. The applicant for this patent has proposed using the carrier which added the rutile type titania to alumina in Japanese Patent Application No. 9-359690.

[0009]Thus, by using the compound carrier which used alumina and a titania as mixing or a multiple oxide, early NO_x purifying rate is highly maintainable by the strong point of alumina. Since it is easy to be desorbed from SO_x by which the titania could not adsorb SO_x easily compared with alumina, and the titania was adsorbed at low temperature compared with the case where alumina is adsorbed, the contact probability of NO_x occlusion material and SO_x becomes low. Therefore, if the above-mentioned compound carrier is used, high NO_x purifying rate is secured also in the first stage, and since sulfur

poisoning is controlled, NO_x purifying rate after durability will improve.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, even if it is a catalyst for emission gas purification which contains a titania in a carrier which is indicated by above-mentioned JP,8-099034,A etc., it cannot say that the depressor effect of the sulfur poisoning after elevated-temperature durability is enough, but control of the further sulfur poisoning and improvement in NO_x purifying rate are called for. This invention is made in view of such a situation, and it aims at controlling further the sulfur poisoning of the NO_x occlusion reduction type catalyst for emission gas purification which contains a titania in a carrier, and raising further NO_x purifying rate after elevated-temperature durability.

[0011]

[Means for Solving the Problem]The feature of a catalyst for emission gas purification of this invention which solves an aforementioned problem, A carrier substrate and a catalyst carrying layer who consists of a porosity oxide formed on a carrier substrate, At least a kind of NO_x occlusion material chosen from the precious metals supported by catalyst carrying layer, an alkaline metal supported by catalyst carrying layer, alkaline-earth metals, and a rare earth element, It is in aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder in which particle diameter covers the surface of an alumina particle with the titania particles of 10 nm or less which became independent, respectively being included in a catalyst carrying layer in a NO[** and others] $_x$ occlusion reduction type catalyst for emission gas purification.

[0012]The feature of the optimal manufacturing method of this invention for manufacturing the above-mentioned catalyst for emission gas purification, an alumina particle and particle diameter -- a titania of 10 nm or less -- with the 1st process of making into less than five pH of a slurry which consists of sol. The 2nd process of obtaining aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder by which the surface of an alumina particle was covered with pH setting to 5-8 pH of a slurry made into less than five, and particle diameter was covered by the titania particles of 10 nm or less which became independent, respectively, It is in becoming the 3rd process of supporting a kind of NO[at least] $_x$ occlusion material chosen as aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder from an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a rare earth element, and the precious metals, more.

[0013]And a catalyst for emission gas purification which was manufactured with a catalyst for emission gas purification according to claim 1 or the manufacturing method according to claim 2 as for the feature of an exhaust gas purifying method of this invention, An air-fuel ratio (A/F) carries out occlusion of the NO_x which contacts to exhaust gas of hyperoxia atmosphere which burned or more by 18, and is contained in exhaust gas to NO_x occlusion material, It is in carrying out reduction purifying of the NO_x which fluctuated an air-fuel ratio

to SUTOIKI - overfuel periodically, and was emitted from NO_x occlusion material.

[0014]

[Embodiment of the Invention] In the NO_x occlusion reduction type catalyst for emission gas purification using the carrier which added the rutile type titania to alumina, The cause which does not improve, so that NO_x purifying rate after durability was expected, Since the dispersibility of the titania to the inside of alumina was low, the probability that alumina will be adsorbed in SO_x became high, and in order that sulfate might generate to some extent by the reaction of NO_x occlusion material and SO_x , it thought.

[0015] So, in the catalyst for emission gas purification of this invention, it has a catalyst carrying layer containing aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder in which particle diameter covers the surface of an alumina particle with titania particles of 10 nm or less. NO_x purifying rate after durability improves by having such composition.

[0016] Although the cause which becomes such is not clear, since the alumina particle surface is covered with the state where it high-distributed uniformly, in the state of a detailed primary particle, without condensing a titania and becoming an aggregated particle, Since there are few base points, and SO_x cannot stick to a titania easily compared with alumina or SO_x to which it stuck tends to be desorbed from it, it thinks because the amount of adsorption of SO_x is reduced as a whole. Furthermore contact with NO_x occlusion material and alumina is controlled, the interface of a titania and NO_x occlusion material increases, and it thinks because desorption of SO_x to which it stuck for the reasons of the multiple oxide precursor this is easy to disassemble being formed becomes easy.

[0017] As a carrier substrate, what was formed from heat-resistant ceramics or metal, such as cordierite, can be used, and the shape can be chosen from a monolith type or a pellet type of honeycomb shape, etc.

[0018] The catalyst carrying layer contains aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder in which particle diameter covers the surface of an alumina particle with the titania particles of 10 nm or less which became independent, respectively. As an alumina particle, it excels in heat resistance and especially gamma-aluminum₂O₃ with big specific surface area is preferred. The particle diameter of the alumina particle used as the core of this aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder will not be restricted especially if larger than the titania particles which cover this.

[0019] If the particle diameter of the titania particles which have covered the alumina particle becomes larger than 10 nm in aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder, Since SO_x becomes that an alumina particle is easy to adsorb and desorption of SO_x to which the interface of a

titania and NO_x occlusion material decreased and it stuck becomes difficult, NO_x purifying rate after durability will fall.

[0020]The coating volume of the titania particles in aluminum $_2\text{O}_3$ - TiO_2 carrier powder has the desirable range of aluminum $_2\text{O}_3$ / TiO_2 =4 / 1 - 1/4 at a weight ratio. If there is less alumina than this, while purification performance will become low, it becomes easy to produce sintering of the precious metals, and if there are few titanias than this, sulfur poisoning-proof nature will fall.

[0021]Although it may add to aluminum $_2\text{O}_3$ - TiO_2 carrier powder and other oxide powder, such as alumina, silica, a titania, and zirconia, may also be included in a catalyst carrying layer, it is desirable to constitute a catalyst carrying layer only from aluminum $_2\text{O}_3$ - TiO_2 carrier powder. It is also preferred that CeO_2 powder is included. By the oxygen occlusion discharge ability of CeO_2 , purification performance improves further. If CeO_2 (CeO_2 - ZrO_2 multiple oxide) stable by ZrO_2 is used, the endurance will improve further.

[0022]As the precious metals supported by the catalyst carrying layer, one sort of Pt, Rh, Pd, Ir, or Ru or two or more sorts can be used. it is chosen out of an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a rare earth element as a NO_x occlusion material -- a kind can be used at least. It is preferred that alkalinity uses either [at least] the high, high alkaline metal of NO_x occlusion ability or alkaline-earth metals especially.

[0023]Li, Na, K, and Cs are illustrated as an alkaline metal. The alkaline-earth metals refer to a periodic table 2A group element, and Ba, Be, Mg, Ca, Sr, etc. are illustrated. As a rare earth element, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Dy, Yb, etc. are illustrated.

[0024]the holding amount of the precious metals in a catalyst carrying layer -- per 1 l. of carrier substrates -- case of Pt and Pd 0.1-10g are preferred -- 0.5-especially 10g are preferred. In Rh, 0.01-10g are preferred, and it is preferred. [of 0.05-especially 5g] The holding amount of NO_x occlusion material has [per l. of carrier substrate] the desirable range of 0.05-1.0 mol. if there are few holding amounts of NO_x occlusion material than 0.05 mol / L, NO_x occlusion ability will fall -- when it increases more than 1.0 mol / L, sintering of the precious metals will be promoted.

[0025]A catalyst carrying layer is per 1 l. of carrier substrates. It is preferred to form in the range of 150-500g. An effect is saturated, even if purification performance will fall and it will form mostly from this, if there are few a catalyst carrying layer's amounts of formation than this.

[0026]In the manufacturing method of this invention which can manufacture the catalyst for emission gas purification of this invention, aluminum $_2\text{O}_3$ - TiO_2 carrier powder in which particle diameter covers the surface of an alumina particle with the titania particles of 10 nm or less which became independent, respectively first is manufactured. setting at the 1st

process first, in order to manufacture this aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder -- an alumina particle and particle diameter -- a titania of 10 nm or less -- pH of the slurry which consists of sol is made into less than five. Subsequently, in the 2nd process, pH sets to 5-8 pH of the slurry made into less than five. thereby -- a titania -- sol is covered with a high dispersion state by the alumina particle surface, without condensing.

[0027]This mechanism is explained as follows. The relation between alumina, pH of a titania, and F-potential is shown in drawing 10. It turns out that the alumina surface and titania surface is also charged by pH in plus in less than five, the alumina surface is charged in plus and, as for the titania surface, pH is charged in minus in about five to eight from drawing 10.

[0028]That is, since both the F-potential of alumina and a titania is plus sides by making pH into less than five in the 1st process, a titania -- sol -- comrades, alumina particles, and a titania -- sol and an alumina particle will be in the state where it opposed electrically mutually, and will be in the state where it high-distributed in the slurry. and -- if pH is set to 5-8 in the 2nd process -- a titania -- sol -- a negative charge is formed in the surface and positive charge is formed in the alumina particle surface. as a result, a titania -- sol -- repel comrades mutually and condensation is controlled -- the -- on the other hand -- an alumina particle and a titania -- since sol pays well -- a titania -- sol adheres on the surface of an alumina particle in the state where it became independent. thereby -- the alumina particle surface -- particle diameter -- the titania of 10 nm or less which became independent, respectively -- the slurry which the powder which sol covered distributed is obtained. And by filtering and drying this slurry, particle diameter can manufacture aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder which the titania particles of 10 nm or less which became independent, respectively covered on the alumina particle surface.

[0029]In order to make pH into less than five in the 1st process, addition of various acid substances can perform. Since the acid substance which does not remain is desirable when it is considered as the catalyst for emission gas purification, it is preferred to use nitric acid. Even if nitrate ion remains, it is returned when exhaust gas becomes SUTOIKI - overfuel atmosphere, and since it becomes N₂ and is removed, there is no fault.

[0030]Although addition of various alkali substances can perform pH also for being referred to as 5-8 in the 2nd process, it is desirable to use ammonia from the meaning which avoids remains like the above.

[0031]As for the 1st process and the 2nd process, it is desirable to carry out, while it is preferred to carry out agitating a slurry well and it agitates a slurry using supersonic vibration. thereby -- a titania -- condensation of sol can be prevented certainly and titania particles can be covered with the state where it became independent, respectively, to an alumina particle. When using mechanical agitation, such as propeller churning, it is desirable to perform churning by supersonic vibration after mechanical agitation.

[0032]moreover -- slurring only an alumina particle first and adjusting pH to less than five in

the 1st process, -- there -- a titania -- it is desirable to add sol. the state where pH of the slurry exceeded five -- an alumina particle and a titania -- if sol lives together -- a titania -- since it is drawn all at once by sol at the base point of alumina -- a titania -- sol comes to condense.

[0033]The 3rd process is a process of supporting NO_x occlusion material and the precious metals to obtained aluminum $_2\text{O}_3$ - TiO_2 carrier powder. This process can be performed using the same supporting method as the former, such as the adsorption supporting method and the evaporating method. Although the catalyst for emission gas purification is used as the honeycomb shape which generally has a catalyst carrying layer, or the shape of a pellet form, After making the carrier powder containing aluminum $_2\text{O}_3$ - TiO_2 carrier powder support at least one side of NO_x occlusion material and the precious metals, may form a catalyst carrying layer, and, After forming a catalyst carrying layer from the carrier powder which contains aluminum $_2\text{O}_3$ - TiO_2 carrier powder beforehand, at least one side of NO_x occlusion material and the precious metals can also be supported.

[0034]And in the exhaust gas purifying method of this invention, the catalyst for emission gas purification of above-mentioned this invention is used, Occlusion of the NO_x which an air-fuel ratio (A/F) contacts to the exhaust gas of the hyperoxia atmosphere which burned or more by 18 and by which it is contained in exhaust gas is carried out to NO_x occlusion material, and reduction purifying of the NO_x which fluctuated the air-fuel ratio to SUTOIKI - overfuel periodically, and was emitted from NO_x occlusion material is carried out. In hyperoxia atmosphere, NO contained in exhaust gas oxidizes on a catalyst, it becomes NO_x , and occlusion of it is carried out to a NO_x occlusion material. And if it is SUTOIKI - overfuel atmosphere periodically, NO_x is emitted from NO_x occlusion material, and on a catalyst, it will react to HC in exhaust gas, or CO, and will be returned.

[0035]And in a catalyst carrying layer, since titania particles have covered the alumina particle, SO_x cannot stick to alumina easily, and the reaction of NO_x occlusion material and SO_x is inhibited. The multiple oxide precursor this is easy to disassemble is formed [that the interface of a titania and NO_x occlusion material increases], It is possible that desorption of SO_x to which it stuck for which reason becomes easy, sulfur poisoning can fully be controlled also after elevated-temperature durability, and the fall of NO_x decontamination capacity can fully be controlled.

[0036]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example explain this invention concretely.

[0037](Example 1) Ion exchange water adjusted the pH to 2 with nitric acid Using and

agitating a propeller stirrer to 500 cc. particle diameter the gamma-aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder 25g of 200 to 500 nm, and a titania -- 83.3 g of sol (particle diameter [of 7 nm] and pH 1.5, 30 % of the weight of solid content) was mixed in the 2-l. glass beaker. Furthermore nitric acid was added, the pH to 2 was adjusted, subsequently to an ultrasonic washing machine the beaker was put in, and ultrasonication was performed for 20 minutes.

[0038]Next, agitating the above-mentioned slurry using a propeller stirrer, the ammonia solution was gradually dropped into the slurry and it was referred to as pH 7. It filters after that and is after desiccation and in the atmosphere at 80 °C. It calcinated at 300 °C for 5 hours, and aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TiO₂ carrier powder was obtained. The electron microscope photograph of this aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TiO₂ carrier powder is shown in drawing 1 and drawing 2, and the mimetic diagram of aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TiO₂ carrier powder is shown in drawing 3.

[0039]From drawing 1 and drawing 2, signs that titania particles have covered almost the whole surface of the surface of an alumina particle are observed, and the particles of aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TiO₂ carrier powder are considered to be structures like drawing 3. The titania serves as an anatase type.

[0040]To the specified quantity of obtained aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TiO₂ carrier powder, the specified quantity of the dinitrodiammine platinum complex solution of prescribed concentration is impregnated and evaporated to dryness, and it is aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TiO₂ carrier powder. 2 g [per 120g] Pt was supported. Subsequently, it is impregnated, the specified quantity of the nitric acid rhodium solution of prescribed concentration is evaporated to dryness, and it is aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TiO₂ carrier powder. Per 120g 0.1-g Rh was supported. It is in the atmosphere about this. It calcinated at 250 °C for 3 hours.

[0041]Next, the specified quantity of aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TiO₂ carrier powder which supported Pt and Rh is impregnated in the specified quantity of the barium acetate solution of prescribed concentration, and it is after evaporation to dryness. It calcinates at 500 °C for 3 hours, aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TiO₂ carrier powder Per 120g 0.2-mol Ba was supported.

[0042]using the obtained catalyst powder -- a law -- a method -- particle diameter It fabricated in the shape of [which is 300 to 700 micrometer] a pellet form, and the pellet catalyst was prepared.

[0043](Comparative example 1) Ion exchange water Using and agitating a propeller stirrer to 500 cc. particle diameter the 200-500-nm gamma-aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder 25g and a titania -- 83.3 g of sol (particle diameter [of 7 nm] and pH 1.5, 30 % of the weight of solid content) was mixed in the 2-l. glass beaker. It filters, after agitating for 20 minutes with a propeller stirrer, and it is after desiccation and in the atmosphere at 80 °C. It calcinated at 300 °C for 5 hours, and aluminum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TiO₂ carrier powder was obtained.

[0044]The pellet catalyst of the comparative example 1 was prepared like Example 1 using

this aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder.

[0045](Comparative example 2) The particle titania powder whose mean particle diameter is 20 nm, and the gamma-aluminum₂O₃ powder used in Example 1 were mixed so that it might be set to 1 to 1 by a weight ratio, and with the ball mill, it milled for 24 hours and fully mixed. The electron microscope photograph of this aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder is shown in drawing 4, and the mimetic diagram of this aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder is shown in drawing 5.

[0046]Signs that the condensed titania particles have adhered to the alumina particle surface from drawing 4 are observed, and it is thought that this aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder is composition like drawing 5.

[0047]The pellet catalyst of the comparative example 2 was prepared like Example 1 using this aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder.

[0048]1g of pellet catalysts of <examination / evaluation> example 1 and the comparative examples 1-2 were extracted, respectively, and a quartz tube 10 mm in inside diameter was filled up at plug shape, respectively. The model gas of hyperoxia atmosphere (Lean) and overfuel atmosphere (rich) which contains SO₂ in this as shown in Table 1 is changed at intervals of 30 seconds, and it is the rate of flow, respectively. The durability test circulated by a part for 500-ml/was done. Making it change by the pattern which shows drawing 6 the degree of catalyst floor temperature, SO₂ in model gas included between Step 1 and Step 2.

[0049]

[Table 1]

| | O ₂ (%) | C ₃ H ₆ (ppmC) | CO (%) | H ₂ (%) | SO ₂ (ppm) | CO ₂ (%) | H ₂ O (%) | N ₂ |
|-----|-----------------------|---|-----------|-----------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|----------------|
| リーン | 7.7 | 4500 | 1.4 | 0.5 | 480 | 9.6 | 3 | 残部 |
| リッチ | 0 | 4800 | 4.5 | 1.5 | 500 | 10 | 3 | 残部 |

[0050]In the inside of the nitrogen gas which includes each catalyst after the above-mentioned durability test for 1% of H₂ From 100 ** When it heats with 20 ** the heating rate for /to 800 **, the desorption action of the sulfur measured with the mass spectrometer is shown in drawing 7. From drawing 7, compared with the catalyst of the comparative examples 1-2, sulfur begins to be desorbed from low temperature, and the catalyst of Example 1 is understood that there are also many desorption amounts.

[0051]Next, it is each about each pellet catalyst after a durability test. 0.5g was extracted

and a quartz tube 10 mm in inside diameter was filled up at plug shape, respectively. The saturation NO_x occlusion amount and the rich spike NO_x occlusion amount were measured every 50 ** in the range of 200 to 400 **, respectively without performing pretreatment. Each result is shown in drawing 8 and drawing 9.

[0052]The gas flow rate was considered as a part for 3L/at measurement using the model gas shown in Table 2. And rich gas is circulated at each temperature and the state where there is no NO_x by which occlusion is carried out on the catalyst is made. Next, lean gas was supplied, the amount of NO_x by which occlusion was carried out to the catalyst in 10 minutes was measured, and it was considered as the saturation NO_x occlusion amount. Rich gas is supplied for 3 seconds after that, and lean gas is supplied again. The amount of NO_x by which occlusion was carried out in 5 minutes from this lean gas supply start was measured, and it was considered as the rich spike NO_x occlusion amount.

[0053]

[Table 2]

| | O_2 (%) | NO (ppm) | C_3H_8 (ppmC) | CO (%) | H_2 (%) | CO_2 (%) | H_2O (%) | N_2 |
|-----|---------------------|----------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------|--------------|
| リーン | 6.63 | 800 | 650 | 0.02 | 0.01 | 11 | 3 | 残部 |
| リッチ | 0 | 50 | 3400 | 5.60 | 1.87 | 11 | 3 | 残部 |

[0054]The catalyst of Example 1 has many NO_x occlusion amounts compared with the catalyst of each comparative example, and drawing 8 and drawing 9 show excelling in NO_x occlusion ability after durability. It is clear that this it is an effect using aluminum₂O₃-TiO₂ carrier powder in which the titania particles which became independent, respectively have covered almost the whole surface of the surface of an alumina particle.

[0055]

[Effect of the Invention]That is, according to the catalyst for emission gas purification and exhaust gas purifying method of this invention, sulfur poisoning can be controlled effectively and NO_x decontamination capacity after elevated-temperature durability improves further.

[Translation done.]

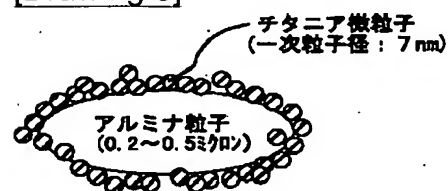
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

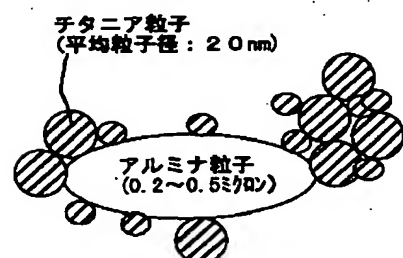
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

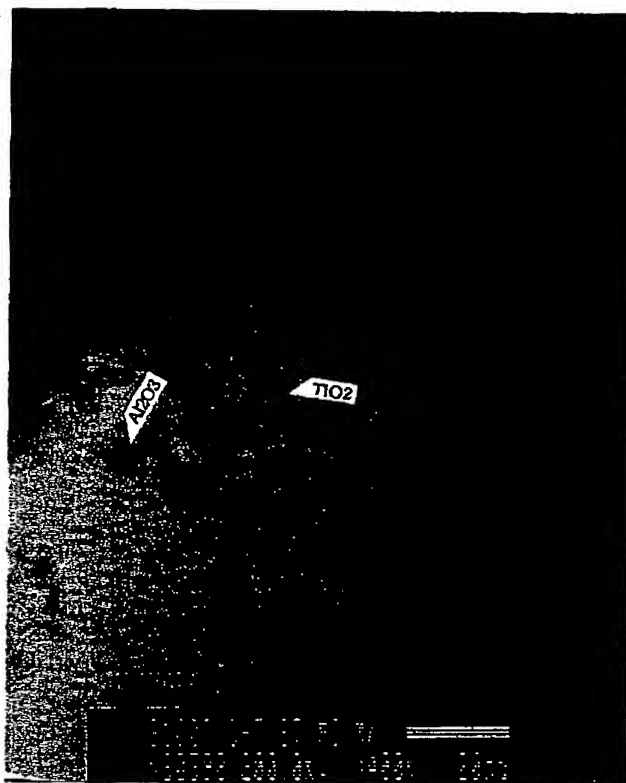
[Drawing 3]



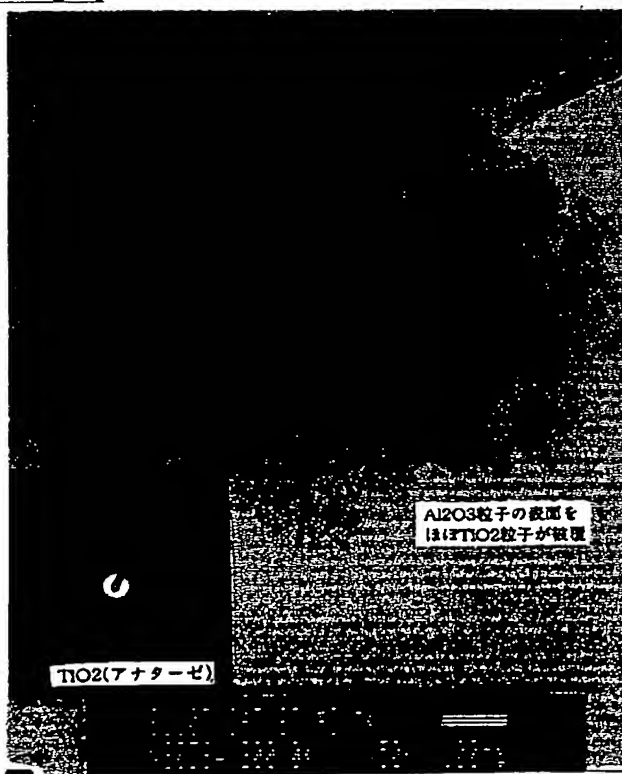
[Drawing 5]



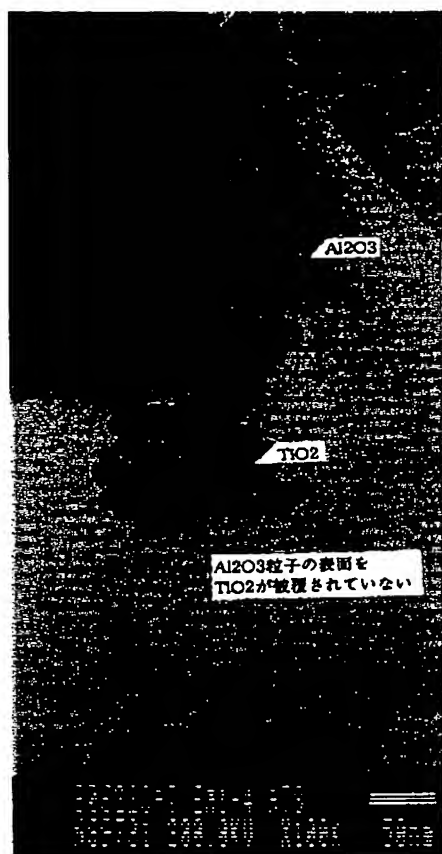
[Drawing 1]



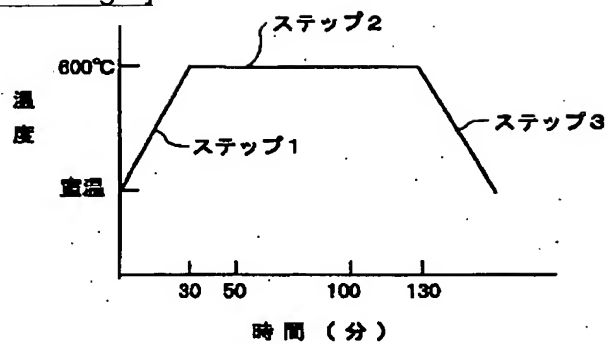
[Drawing 2]



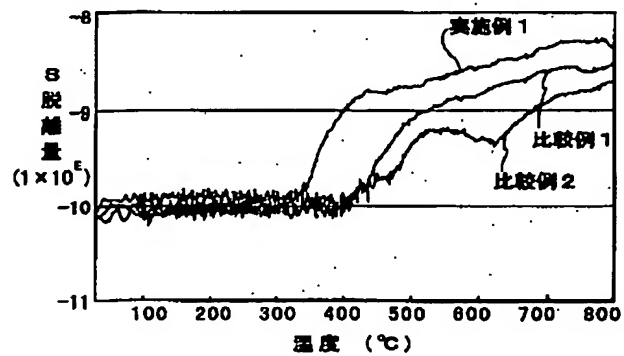
[Drawing 4]



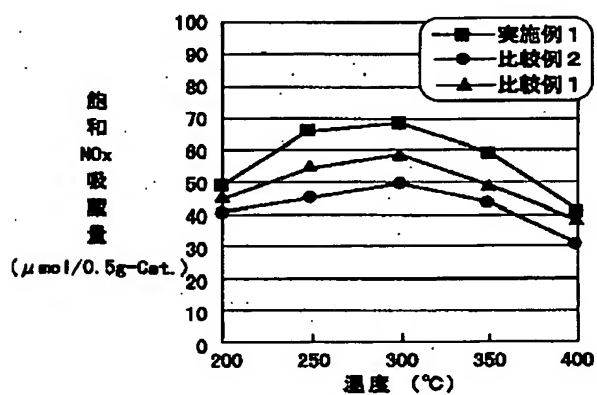
[Drawing 6]



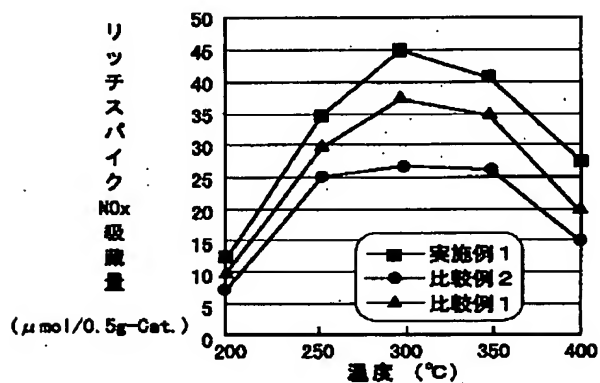
[Drawing 7]



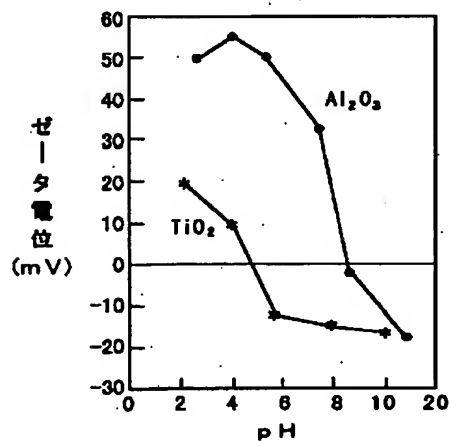
[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

----- [Written amendment]

[Filing date]July 14, Heisei 11 (1999.7.14)

[Amendment 1]

[Document to be Amended]DRAWINGS

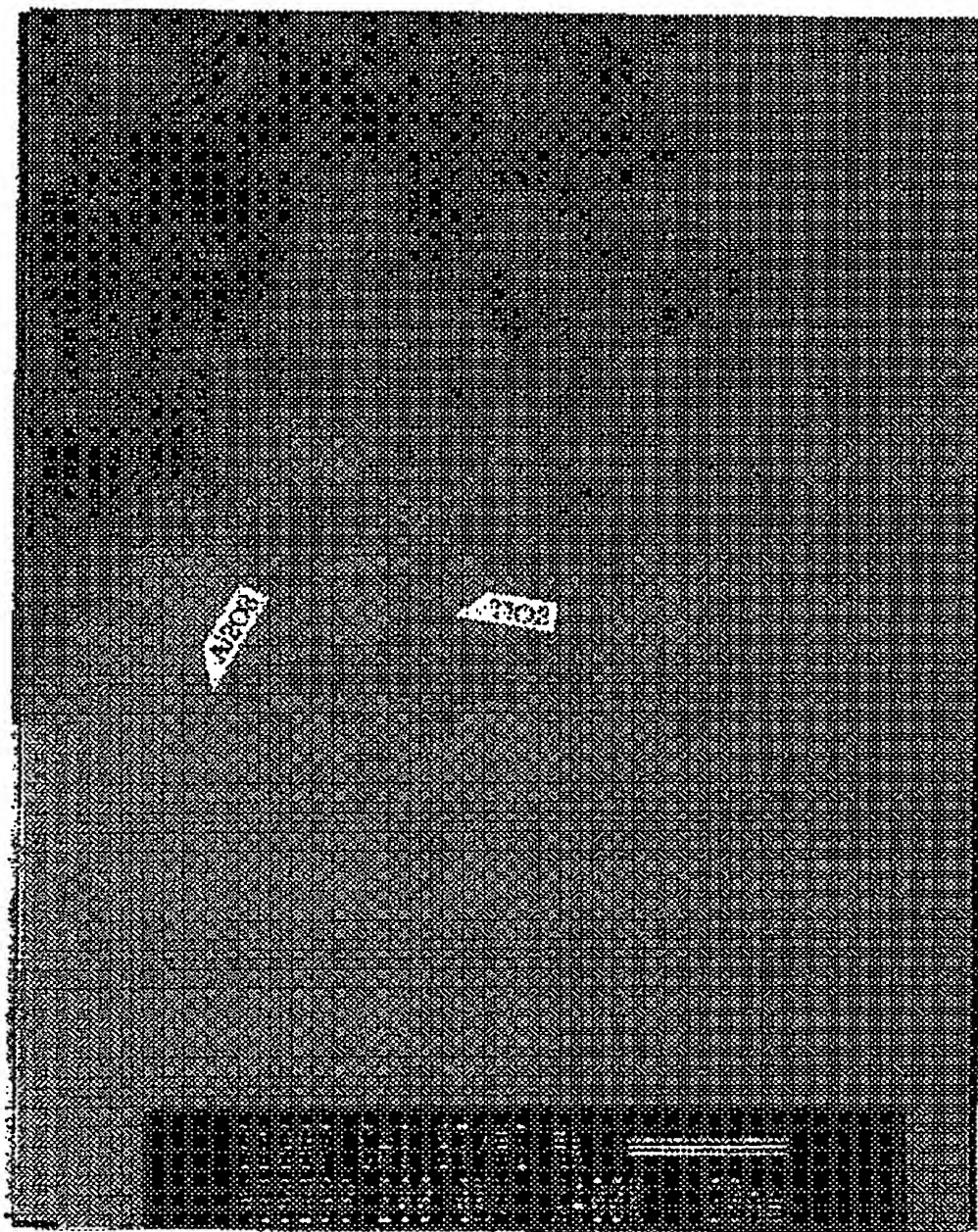
[Item(s) to be Amended]Drawing 1

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[Drawing 1]

図面代用写真



[Amendment 2]

[Document to be Amended]DRAWINGS

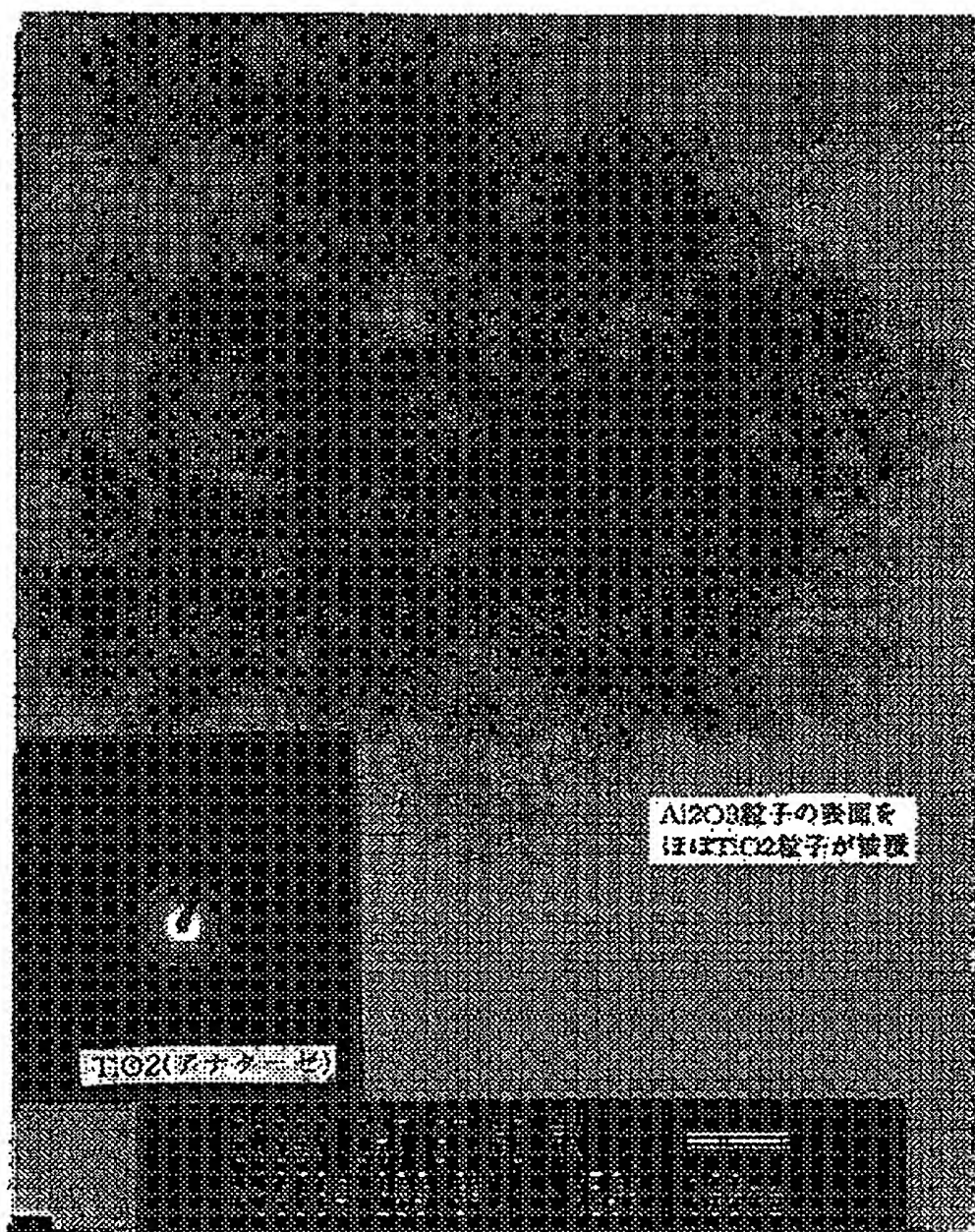
[Item(s) to be Amended]Drawing 2

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[Drawing 2]

図面代用写真



[Amendment 3]

[Document to be Amended]DRAWINGS

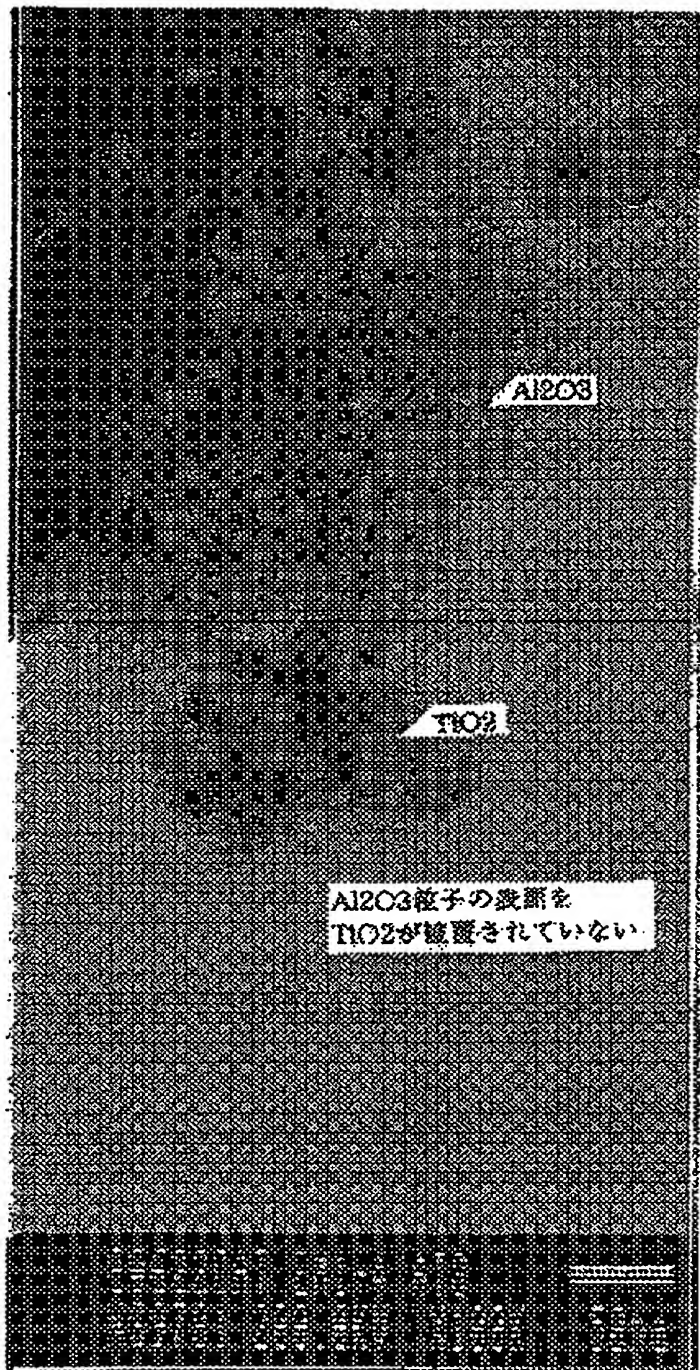
[Item(s) to be Amended]Drawing 4

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[Drawing 4]

図面代用写真



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-9279

(P2001-9279A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | F I | テグコード (参考) |
|--------------------------------------|-------|--------------|-------------------|
| B 01 J 23/58 | | B 01 J 23/58 | A 3 G 0 9 1 |
| B 01 D 53/94 | | 32/00 | Z A B 4 D 0 4 8 |
| B 01 J 32/00 | Z A B | 37/02 | 1 0 1 D 4 G 0 6 9 |
| 37/02 | 1 0 1 | | 3 0 1 Z |
| | 3 0 1 | F 0 1 N 3/08 | A |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平11-183155

(22) 出願日 平成11年6月29日 (1999.6.29)

(71) 出願人 000003809

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番
地の1

(72) 発明者 木村 希夫

愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 ▲高橋 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

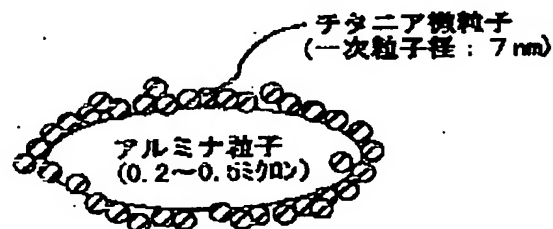
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒とその製造方法及び排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【課題】担体にチタニアを含むNO_x吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒の硫黄被毒をさらに抑制して高温耐久後のNO_x浄化率を一層向上させる。

【解決手段】アルミナ粒子の表面を粒子径が10nm以下のそれぞれ独立したチタニア微粒子で被覆してなるAl₂O₃-TiO₂担体粉末から触媒担持層を構成した。チタニアはアルミナに比べて塩基点が少なくSO₂が吸着し難い。またNO_x吸蔵材とアルミナとの接触が抑制されてチタニアとNO_x吸蔵材との界面が増加し、これにより分解し易い複合酸化物前駆体が形成されるため、吸着したSO₂の脱離が容易となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体基材と、該担体基材上に形成された多孔質酸化物よりなる触媒担持層と、該触媒担持層に担持された貴金属と、該触媒担持層に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種の NO_x 吸蔵材と、からなる NO_x 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒において、該触媒担持層には、アルミナ粒子の表面を粒子径が10nm以下のそれぞれ独立したチタニア微粒子で被覆してなる Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 アルミナ粒子と粒子径が10nm以下のチタニアゾルとからなるスラリーのpHを5未満とする第1工程と、pHが5未満とされた該スラリーのpHを5～8とすることで該アルミナ粒子の表面が粒子径が10nm以下のそれぞれ独立したチタニア微粒子で被覆された Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末を得る第2工程と、

該 Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種の NO_x 吸蔵材と貴金属とを担持する第3工程と、よりなることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項3】 前記第1工程及び前記第2工程は、超音波振動により前記スラリーを攪拌しながら行うことを特徴とする請求項2に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載の排ガス浄化用触媒を、空燃比(A/F)が18以上で燃焼された酸素過剰雰囲気中の排ガスと接触させて該排ガス中に含まれる NO_x を該 NO_x 吸蔵材に吸蔵し、空燃比を定期的にストイキ～燃料過剰に変動させて該 NO_x 吸蔵材から放出された NO_x を還元浄化することを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車の排気系などに装着されて用いられる NO_x 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒とその製造方法、及びその排ガス浄化用触媒を用いた排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リーンバーンエンジンにおいて、常時は酸素過剰の燃料リーン条件で燃焼させ、間欠的に燃料ストイキ～リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気として NO_x を還元浄化するシステムが開発され、実用化されている。そしてこのシステムに最適な排ガス浄化用触媒として、リーン雰囲気中 NO_x を吸蔵し、ストイキ～リッチ雰囲気中で吸蔵された NO_x を放出する NO_x 吸蔵材を用いた NO_x 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【0003】例えば特開平5-317652号公報には、Baなどのアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質酸化物

担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。また特開平6-31139号公報には、Kなどのアルカリ金属とPtをアルミナなどの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。さらに特開平5-168860号公報には、Laなどの希土類元素とPtをアルミナなどの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。

【0004】空燃比を燃料リーン側からパルス状に燃料ストイキ～リッチ側となるように制御することにより、排ガスもリーン雰囲気からパルス状にストイキ～リッチ雰囲気となるので、この NO_x 吸蔵還元型触媒を用いれば、リーン側では NO_x が NO_x 吸蔵材に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側で放出されてHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化される。したがって、リーンバーンエンジンからの排ガスであっても NO_x を効率よく浄化することができる。また排ガス中のHC及びCOは、貴金属により酸化されるとともに NO_x の還元消費されるので、HC及びCOも効率よく浄化される。

【0005】ところが排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄(S)が燃焼して生成した SO_2 が含まれ、それがリーン雰囲気中の排ガス中で貴金属により酸化されて SO_3 となる。そしてそれがやはり排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらが NO_x 吸蔵材と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これにより NO_x 吸蔵材が被毒劣化することが明らかとなった。また、アルミナなどの多孔質酸化物担体は SO_2 を吸着しやすいという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという問題がある。

【0006】そして、このように NO_x 吸蔵材が亜硫酸塩や硫酸塩となって被毒劣化すると、もはや NO_x を吸蔵することができなくなり、その結果上記触媒では、耐久試験後(以下、耐久後という)の NO_x の浄化性能が低下するという不具合があった。

【0007】また、チタニア担体を用いることが想起され実験が行われた。その結果、 SO_2 はチタニアには吸着されずそのまま下流に流れ、また貴金属と直接接触した SO_2 のみが酸化されるので、硫黄被毒の程度は少ないことが明らかとなった。ところがチタニア担体では初期活性が低く、耐久後の NO_x の浄化性能も低いままであるという不具合があることも明らかとなった。

【0008】そこで特開平8-099034号公報には、 TiO_2 - Al_2O_3 よりなる複合担体を用いることが提案されている。また本願出願人は、特開平9-359690において、ルチル型のチタニアをアルミナに添加した担体を用いることを提案している。

【0009】このようにアルミナとチタニアとを混合あるいは複合酸化物とした複合担体を用いることで、アルミナの長所により初期の NO_x 浄化率を高く維持することができる。またチタニアは、アルミナに比べて SO_2 を吸着しにくく、かつチタニアに吸着された SO_2 はアルミナ

に吸着された場合に比べて低温で脱離しやすいので、 NO_x 吸蔵材と SO_2 との接触確率が低くなる。したがって上記複合担体を用いると、初期においても高い NO_x 浄化率が確保され、硫黄被毒が抑制されるため耐久後の NO_x 浄化率が向上する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記特開平8-099034号公報などに開示されているような担体にチタニアを含む排ガス浄化用触媒であっても、高温耐久後の硫黄被毒の抑制効果は十分とはいえず、さらなる硫黄被毒の抑制と NO_x 浄化率の向上が求められている。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、担体にチタニアを含む NO_x 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒の硫黄被毒をさらに抑制して高温耐久後の NO_x 浄化率を一層向上させることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材と、担体基材上に形成された多孔質酸化物よりなる触媒担持層と、触媒担持層に担持された貴金属と、触媒担持層に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種の NO_x 吸蔵材と、からなる NO_x 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒において、触媒担持層には、アルミナ粒子の表面を粒子径が 10nm 以下のそれぞれ独立したチタニア微粒子で被覆してなる Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末を含むことにある。

【0012】また上記排ガス浄化用触媒を製造するに最適な本発明の製造方法の特徴は、アルミナ粒子と粒子径が 10nm 以下のチタニアゾルとからなるスラリーの pH を5未満とする第1工程と、 pH が5未満とされたスラリーの pH を5〜8とすることでアルミナ粒子の表面が粒子径が 10nm 以下のそれぞれ独立したチタニア微粒子で被覆された Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末を得る第2工程と、 Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種の NO_x 吸蔵材と貴金属とを担持する第3工程と、よりなることにある。

【0013】そして本発明の排ガス浄化方法の特徴は、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒あるいは請求項2に記載の製造方法にて製造された排ガス浄化用触媒を、空燃比(A/F)が18以上で燃焼された酸素過剰雰囲気中の排ガスと接触させて排ガス中に含まれる NO_x を NO_x 吸蔵材に吸蔵し、空燃比を定期的にストイキ〜燃料過剰に変動させて NO_x 吸蔵材から放出された NO_x を還元浄化することにある。

【0014】

【発明の実施の形態】ルチル型のチタニアをアルミナに添加した担体を用いた NO_x 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒において、耐久後の NO_x 浄化率が期待されたほど向上しない原因は、アルミナ中へのチタニアの分散性が低いためにアルミナに SO_2 が吸着される確率が高くなり、 NO_x

吸蔵材と SO_2 との反応によって硫酸塩がある程度生成するため、と考えられた。

【0015】そこで本発明の排ガス浄化用触媒では、アルミナ粒子の表面を粒子径が 10nm 以下のチタニア微粒子で被覆してなる Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末を含む触媒担持層を有している。このような構成とすることにより、耐久後の NO_x 浄化率が向上する。

【0016】このようになる原因は明らかではないが、チタニアは凝集して二次粒子となることなく微細な一次粒子状態でアルミナ粒子表面を均一に高分散した状態で被覆しているから、チタニアはアルミナに比べて塩基点が少なく SO_2 が吸着し難い、あるいは吸着した SO_2 が脱離しやすいので、全体として SO_2 の吸着量が低減されるためと考えられる。さらには NO_x 吸蔵材とアルミナとの接触が抑制されてチタニアと NO_x 吸蔵材との界面が増加し、これにより分解し易い複合酸化物前駆体が形成され、などの理由により吸着した SO_2 の脱離が容易となるためと考えられる。

【0017】担体基材としては、コーゼライトなどの耐熱性セラミックスあるいは金属から形成されたものを用いることができ、その形状はハニカム形状のモノリス型あるいはペレット型などから選択することができる。

【0018】触媒担持層は、アルミナ粒子の表面を粒子径が 10nm 以下のそれぞれ独立したチタニア微粒子で被覆してなる Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末を含んでいる。アルミナ粒子としては、耐熱性に優れ比表面積の大きな γ - Al_2O_3 が特に好適である。この Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末の核となるアルミナ粒子の粒径は、これを被覆するチタニア微粒子より大きければ特に制限されない。

【0019】 Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末において、アルミナ粒子を被覆しているチタニア微粒子の粒径が 10nm より大きくなると、アルミナ粒子に SO_2 が吸着されやすくなり、かつチタニアと NO_x 吸蔵材との界面が減少して吸着した SO_2 の脱離が困難となるため、耐久後の NO_x 浄化率が低下してしまう。

【0020】また Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末におけるチタニア微粒子の被覆量は、重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=4/1\sim1/4$ の範囲が望ましい。アルミナがこれより少ないと浄化性能が低くなるとともに貴金属のシタリングが生じやすくなり、チタニアがこれより少ないと耐硫黄被毒性が低下する。

【0021】なお触媒担持層には、 Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末に加えてアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアなど他の酸化物粉末を含んでもよいが、 Al_2O_3 - TiO_2 担体粉末のみから触媒担持層を構成することが望ましい。またCe O_2 粉末を含むことも好ましい。Ce O_2 の酸素吸蔵放出能により、浄化性能が一層向上する。またZr O_2 で安定化されたCe O_2 (Ce O_2 -Zr O_2 複合酸化物)を用いれば、その耐久性が一層向上する。

【0022】触媒担持層に担持される貴金属としては、

Pt, Rh, Pd, IrあるいはRuの1種又は複数種を用いることができる。またNO_x吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。中でもアルカリ度が高くNO_x吸蔵能の高いアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方を用いるのが好ましい。

【0023】アルカリ金属としては、Li、Na、K、Csが例示される。アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、Ba、Be、Mg、Ca、Srなどが例示される。また希土類元素としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Dy、Ybなどが例示される。

【0024】触媒担持層における貴金属の担持量は、担体基材1リットルあたりに、Pt及びPdの場合は0.1~10gが好ましく、0.5~10gが特に好ましい。またRhの場合は0.01~10gが好ましく、0.05~5gが特に好ましい。またNO_x吸蔵材の担持量は、担体基材1リットルあたりに0.05~1.0モルの範囲が望ましい。NO_x吸蔵材の担持量が0.05モル/Lより少ないとNO_x吸蔵能が低下し、1.0モル/Lより多くなると貴金属のシンタリングを助長することになる。

【0025】触媒担持層は、担体基材1リットルあたり150~500gの範囲で形成することが好ましい。触媒担持層の形成量がこれより少ないと浄化性能が低下し、これより多く形成しても効果が飽和する。

【0026】本発明の排ガス浄化用触媒を製造できる本発明の製造方法では、先ずアルミナ粒子の表面を粒子径が10nm以下のそれぞれ独立したチタニア微粒子で被覆してなるAl₂O₃-TiO₂担体粉末が製造される。このAl₂O₃-TiO₂担体粉末を製造するには、先ず第1工程において、アルミナ粒子と粒子径が10nm以下のチタニアゾルとからなるスラリーのpHが5未満とされる。次いで第2工程において、pHが5未満とされたスラリーのpHを5~8とする。これによりチタニアゾルは、凝集することなく高分散状態でアルミナ粒子表面に被覆される。

【0027】この機構は以下のように説明される。図10にアルミナとチタニアのpHとゼータ電位との関係を示す。図10より、pHが5未満ではアルミナ表面もチタニア表面もプラスに帯電しており、pHが約5~8の範囲ではアルミナ表面はプラスに、チタニア表面はマイナスに帯電していることがわかる。

【0028】つまり第1工程においては、pHを5未満とすることにより、アルミナとチタニアのゼータ電位が共にプラス側であるため、チタニアゾルどうし、アルミナ粒子どうし及びチタニアゾルとアルミナ粒子は互いに電気的に反発した状態となって、スラリー中に高分散した状態となる。そして第2工程においてpHが5~8とされると、チタニアゾル表面には負電荷が形成され、アルミナ粒子表面には正電荷が形成される。その結果、チタニアゾルどうしは互いに反発して凝集が抑制され、その一方アルミナ粒子とチタニアゾルは引き合うため、チタニ

アゾルは独立した状態でアルミナ粒子の表面に付着する。これにより、アルミナ粒子表面に粒子径が10nm以下のそれぞれ独立したチタニアゾルが被覆した粉末が分散したスラリーが得られる。そしてこのスラリーを尹過・乾燥することで、アルミナ粒子表面に粒子径が10nm以下のそれぞれ独立したチタニア微粒子が被覆したAl₂O₃-TiO₂担体粉末を製造することができる。

【0029】第1工程においてpHを5未満とするには、各種酸物質の添加により行うことができる。排ガス浄化用触媒としたときに残留しない酸物質が望ましいので、硝酸を用いることが好ましい。硝酸イオンが残留しても、排ガスがストイキ〜燃料過剰雰囲気となったときに還元されてN₂となって除去されるため不具合はない。

【0030】また第2工程においてpHを5~8とするにも、各種アルカリ物質の添加により行うことができるが、上記と同様に残留を避ける意味からアンモニアを用いることが望ましい。

【0031】第1工程及び第2工程は、スラリーをよく撪拌しながら行うことが好ましく、超音波振動を利用してスラリーを撪拌しながら行うことが望ましい。これによりチタニアゾルの凝集を確実に防止することができ、チタニア微粒子をそれぞれ独立した状態でアルミナ粒子に被覆することができる。なおアロベラ撪拌などの機械的撪拌を用いる場合には、機械的撪拌後に超音波振動による撪拌を行うことが望ましい。

【0032】また第1工程において、先ずアルミナ粒子のみをスラリー化してpHを5未満に調整しておき、そこへチタニアゾルを加えることが望ましい。スラリーのpHが5を超えた状態でアルミナ粒子とチタニアゾルとが共存すると、チタニアゾルがアルミナの塩基点に引き付けられるため、チタニアゾルが凝集するようになる。

【0033】第3工程は、得られたAl₂O₃-TiO₂担体粉末にNO_x吸蔵材と貴金属を担持する工程である。この工程は、吸着担持法、蒸発乾固法など従来と同様の担持法を用いて行うことができる。なお排ガス浄化用触媒は、一般に触媒担持層をもつハニカム形状あるいはペレット形状として用いられるが、Al₂O₃-TiO₂担体粉末を含む担体粉末にNO_x吸蔵材と貴金属の少なくとも一方を担持させてから触媒担持層を形成してもよいし、予めAl₂O₃-TiO₂担体粉末を含む担体粉末から触媒担持層を形成してからNO_x吸蔵材と貴金属の少なくとも一方を担持することもできる。

【0034】そして本発明の排ガス浄化方法では、上記した本発明の排ガス浄化用触媒を用い、空燃比(A/F)が18以上で燃焼された酸素過剰雰囲気中の排ガスと接触させて排ガス中に含まれるNO_xをNO_x吸蔵材に吸蔵し、空燃比を定期的にストイキ〜燃料過剰に変動させてNO_x吸蔵材から放出されたNO_xを還元浄化する。酸素過剰雰囲気では、排ガス中に含まれるNOが触媒上で酸化さ

れて NO_x となり、それが NO_x 吸蔵材に吸蔵される。そして定期的にストイキ〜燃料過剰雰囲気とされると、 NO_x 吸蔵材から NO_x が放出され、それが触媒上で排ガス中のHCやCOと反応して還元される。

【0035】そして触媒担持層においては、アルミナ粒子をチタニア微粒子が被覆しているためアルミナに SO_2 が吸着しにくく、 NO_x 吸蔵材と SO_2 との反応が抑制される。またチタニアと NO_x 吸蔵材との界面が増加すること、これにより分解し易い複合酸化物前駆体が形成され、などの理由により吸着した SO_2 の脱離が容易となると考えられ、高温耐久後にも硫黄毒を十分に抑制することができ、 NO_x 浄化能の低下を十分に抑制することができる。

【0036】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0037】（実施例1）硝酸でpH2に調整したイオン交換水 500ccに、プロペラ攪拌器を用いて攪拌しながら、粒子径 200〜500nmの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末25gと、チタニアゾル（粒子径7nm、pH 1.5、固形分30重量%）83.3gを2リットルガラスビーカー中で混合した。さらに硝酸を添加してpH2に調整し、次いでビーカーを超音波洗浄機に入れて20分間超音波処理を行った。

【0038】次にプロペラ攪拌器を用いて上記スラリーを攪拌しながら、スラリー中にアンモニア水を徐々に滴下してpH7とした。その後濾過し、80℃で乾燥後、大気中にて300℃で5時間焼成して $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末を得た。この $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末の電子顕微鏡写真を図1及び図2に、また $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末の模式図を図3に示す。

【0039】図1及び図2より、アルミナ粒子の表面のほぼ全面をチタニア微粒子が被覆している様子が観察され、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末の粒子は図3のような構造と考えられる。なおチタニアは、アナターゼ型となっている。

【0040】得られた $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末の所定量に、所定濃度のジニトロジアンミン白金錯体水溶液の所定量を含浸し、蒸発乾固して $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末 120gあたり2gのPtを担持した。次いで所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸し、蒸発乾固して $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体

粉末 120gあたり 0.1gのRhを担持した。これを大気中にて250℃で3時間焼成した。

【0041】次にPtとRhを担持した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末の所定量に、所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸し、蒸発乾固後500℃で3時間焼成して、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末 120gあたり 0.2モルのBaを担持した。

【0042】得られた触媒粉末を用い、定法により粒子径が300〜700 μm のペレット形状に成形してペレット触媒を調製した。

【0043】（比較例1）イオン交換水 500ccに、プロペラ攪拌器を用いて攪拌しながら、粒子径 200〜500nmの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末25gと、チタニアゾル（粒子径7nm、pH 1.5、固形分30重量%）83.3gを2リットルガラスビーカー中で混合した。プロペラ攪拌器で20分間攪拌した後濾過し、80℃で乾燥後、大気中にて300℃で5時間焼成して $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末を得た。

【0044】この $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末を用い、実施例1と同様にして比較例1のペレット触媒を調製した。

【0045】（比較例2）平均粒子径が20nmの微粒子チタニア粉末と、実施例1で用いた $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を重量比で1対1となるように混合し、ボールミルにて24時間ミリングして十分に混合した。この $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末の電子顕微鏡写真を図4に、またこの $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末の模式図を図5に示す。

【0046】図4より、凝集したチタニア粒子がアルミナ粒子表面に付着している様子が観察され、この $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末は図5のような構成であると考えられる。

【0047】この $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 担体粉末を用い、実施例1と同様にして比較例2のペレット触媒を調製した。

【0048】＜試験・評価＞実施例1及び比較例1〜2のペレット触媒をそれぞれ1g採取し、それぞれ内径10mmの石英管にプラグ状に充填した。これに、表1に示すように SO_2 を含む酸素過剰雰囲気（リーン）と燃料過剰雰囲気（リッチ）のモデルガスを、30秒間隔で切り替えてそれぞれ流速 500ml/分で流通させる耐久試験を行った。なお触媒床温度を図6に示すパターンで変化させ、モデルガス中の SO_2 はステップ1とステップ2の間のみ含ませた。

【0049】

【表1】

| | O_2 (%) | C_2H_6 (ppm) | CO (%) | H_2 (%) | SO_2 (ppm) | CO_2 (%) | H_2O (%) | N_2 |
|-----|---------------------|---------------------------------|-----------|---------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------|--------------|
| リーン | 7.7 | 4500 | 1.4 | 0.5 | 480 | 9.8 | 3 | 残部 |
| リッチ | 0 | 4800 | 4.6 | 1.6 | 500 | 10 | 3 | 残部 |

【0050】上記した耐久試験後の各触媒を、1%の H_2

を含む酸素ガス中にて100℃から800℃まで20℃/分の

昇温速度で加熱したときに、質量分析計で測定した硫黄の脱離挙動を図7に示す。図7より、実施例1の触媒は比較例1～2の触媒に比べて低温から硫黄が脱離し始め、脱離量も多いことがわかる。

【0051】次に、耐久試験後の各ペレット触媒をそれぞれ0.5g採取し、内径10mmの石英管にプラグ状にそれぞれ充填した。前処理は行わないで、200～400℃の範囲で50℃毎に飽和NO_x吸蔵量とリッチスパイクNO_x吸蔵量をそれぞれ測定した。それぞれの結果を図8及び図9に示す。

| | O ₂ (%) | NO (ppm) | C ₂ H ₄ (ppmC) | CO (%) | H ₂ (%) | CO ₂ (%) | H ₂ O (%) | 残部 |
|-----|-----------------------|-------------|---|-----------|-----------------------|------------------------|-------------------------|----|
| リーン | 6.53 | 800 | 650 | 0.02 | 0.01 | 11 | 3 | 残部 |
| リッチ | 0 | 50 | 3400 | 6.50 | 1.87 | 11 | 3 | 残部 |

【0054】図8及び図9より、実施例1の触媒は各比較例の触媒に比べてNO_x吸蔵量が多く、耐久後のNO_x吸蔵能に優れていることがわかる。これは、アルミナ粒子の表面のほぼ全面をそれぞれ独立したチタニア微粒子が被覆しているAl₂O₃-TiO₂担体粉末を用いた効果であることが明らかである。

【0055】

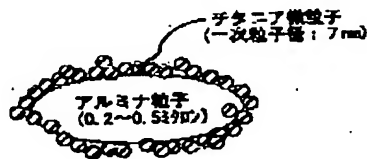
【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法によれば、硫黄被毒を効果的に抑制することができ、高温耐久後のNO_x浄化能がさらに向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒に用いた担体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒に用いた担体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図3】



【0052】測定には表2に示すモデルガスを用い、ガス流速は3L/分とした。そして各温度においてリッチガスを流通させ、触媒上に吸蔵されているNO_xが無い状態を作る。次にリーンガスを供給し、10分間に触媒に吸蔵されたNO_x量を測定して飽和NO_x吸蔵量とした。その後リッチガスを3秒間供給し、再びリーンガスを供給する。このリーンガス供給開始から5分間に吸蔵されたNO_x量を測定し、リッチスパイクNO_x吸蔵量とした。

【0053】

【表2】

| | O ₂ (%) | NO (ppm) | C ₂ H ₄ (ppmC) | CO (%) | H ₂ (%) | CO ₂ (%) | H ₂ O (%) | 残部 |
|-----|-----------------------|-------------|---|-----------|-----------------------|------------------------|-------------------------|----|
| リーン | 6.53 | 800 | 650 | 0.02 | 0.01 | 11 | 3 | 残部 |
| リッチ | 0 | 50 | 3400 | 6.50 | 1.87 | 11 | 3 | 残部 |

【図3】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒に用いた担体の粒子構造を示す模式的説明図である。

【図4】本発明の比較例2の排ガス浄化用触媒に用いた担体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明の比較例2の排ガス浄化用触媒に用いた担体の粒子構造を示す模式的説明図である。

【図6】実施例及び比較例における耐久試験の温度パターンを示すグラフである。

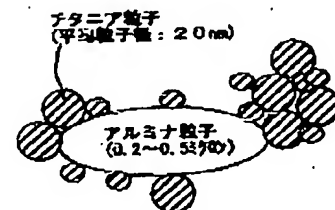
【図7】実施例及び比較例の触媒の硫黄脱離量と温度との関係を示すグラフである。

【図8】実施例及び比較例の触媒の飽和NO_x吸蔵量と温度との関係を示すグラフである。

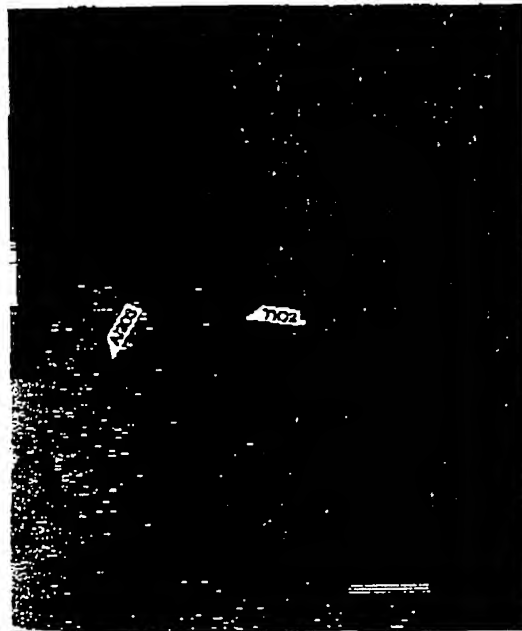
【図9】実施例及び比較例の触媒のリッチスパイクNO_x吸蔵量と温度との関係を示すグラフである。

【図10】アルミナとチタニアのゼータ電位とpHとの関係を示すグラフである。

【図5】



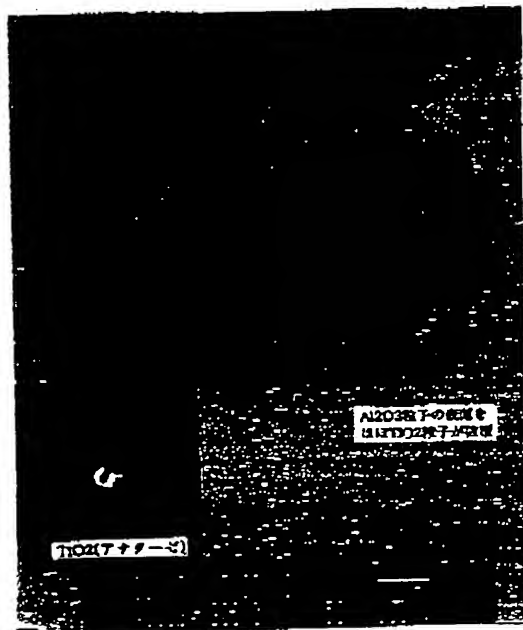
【図1】



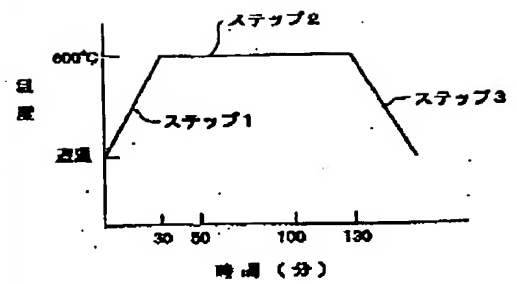
【図4】



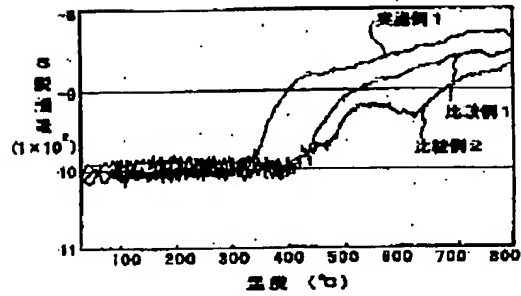
【図2】



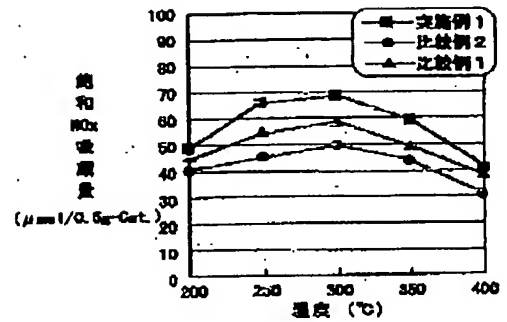
【図6】



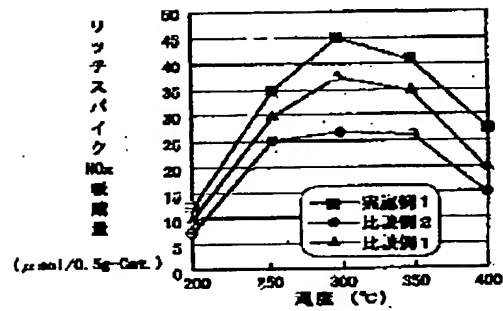
【図7】



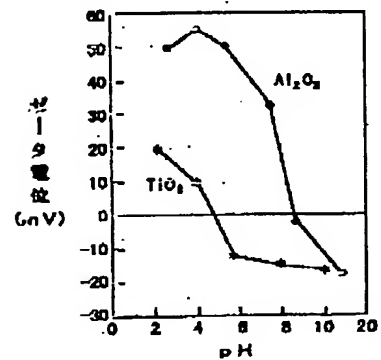
【図8】



【図9】



【図10】



【手続補正書】

【提出日】平成11年7月14日(1999. 7. 1

4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

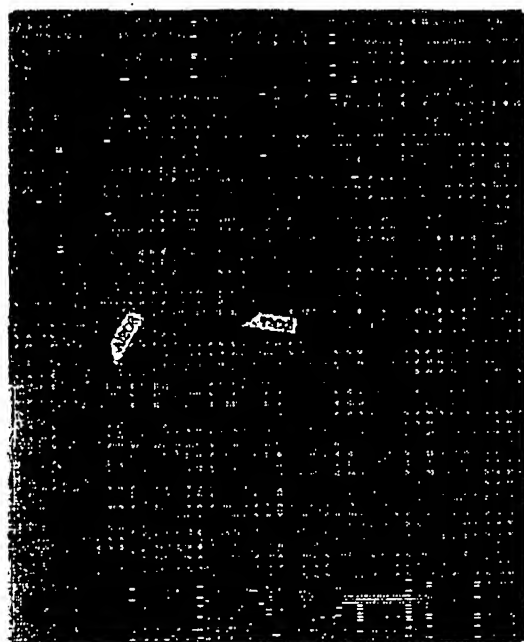
【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

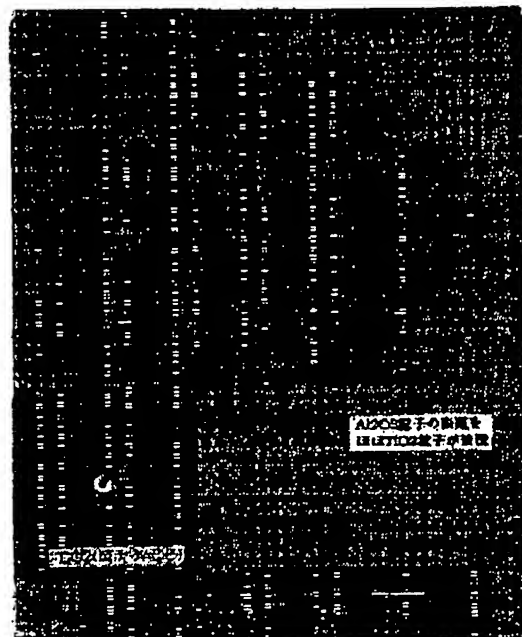
【図1】

図面代用写真

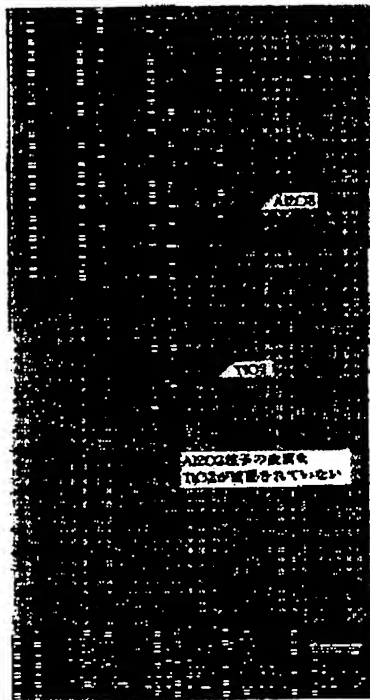


【手続補正2】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図2
【補正方法】変更
【補正内容】
【図2】

図面代用写真



【手続補正3】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図4
【補正方法】変更
【補正内容】
【図4】

図面代用写真

フロントページの続き

| | | | |
|--------------------------|------|------------|------|
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | FI | (参考) |
| F01N 3/08 | | F01N 3/28 | 301C |
| 3/28 | 301 | | 301P |
| | | B01D 53/36 | 102B |

(72)発明者 須田 明彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 長谷川 世里子
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AB06 BA11 BA14
BA39 FB10 FB11 FB12 GA01
GA06 GB01X GB02W GB03W
GB04W GB05W GB06W GB07W
GB10X GB16X GB17X
4D048 AA06 AB02 BA01Y BA02Y
BA03X BA07X BA13Y BA14Y
BA15X BA30X BA33X BA41X
BA42X BB01
4G069 AA01 AA03 AA04 AA08 AA09
BA01A BA01B BA01C BA04A
BA04B BA04C BB04A BB04B
BB04C BB06A BB06B BB06C
BC01A BC08A BC08B BC08C
BC13B BC13C BC69A BC69B
BC69C BC71A BC71B BC71C
BC75A BC75B BC75C BD02A
BD02B BD02C CA03 CA08
CA13 DA06 EA02Y EB18X
EB18Y EB19 EC14X EC17Y
ED07 FB14 FB15